

正浸透システムによる排水中の水銀除去に関する研究

熊本県立大学大学院 環境共生学研究科 環境共生学専攻

学籍番号 1475004

氏名 Chia-Yu Wu

指導教員 張 代洲

水銀およびその化合物は、人間および生物の神経学的および一般的健康に重大な影響を及ぼすことが知られている。水圏においては、水銀は元素、無機化合物、有機化合物の形態で存在する。水銀の長距離輸送と化学形態の変化、そして生態系における生物蓄積の傾向は、世界的に懸念される問題である。水圏における6つの水銀汚染源は、(1) 大気沈着、(2) 浸食、(3) 都市排水、(4) 農業資材、(5) 鉱業、(6) 燃焼および産業排水が挙げられる。地下水および地表水中の水銀含有量は $0.5\mu\text{g/L}$ 以下であるが、地域の鉱床や他の汚染地域の近くで排出される排水の方が水銀濃度が高く、深刻な汚染を引き起こす。水銀の有害作用から人の健康および環境を保護するため、2013年に水俣条約が採択された。世界的に遍在している水銀の循環サイクルを強調することに加えて、条約は排出基準を厳しくしている。世界保健機関 (WHO) は、水銀に関する水質基準を定め、飲料水質については無機水銀で最大 $6\mu\text{g/L}$ と規定している。表流水の排出基準は、米国ではさらに厳しくなっている (Great Lakes Initiative では $<1.3\text{ng/L}$)。水銀汚染環境における水銀レベルの低下や公衆衛生に対するリスクを最小化するための効果的な改善方法を実施する必要がある。

ここ数十年、水銀は、従来の処理方法だけでなく、吸着、イオン交換、バイオレメディエーションなどの高度な技術によって除去されつつある。これらの処理は可溶性およびイオン形態の水銀を効果的に除去する能力を示すが、微粒子/コロイド形態を除去する能力については疑わしい。水銀イオン (すなわち Hg^{2+}) は水相中の懸濁物質と容易に錯体を形成するので、膜技術は処理された流出液中の水銀レベルを低下させる有望なアプローチである。Meltem et al (2012) は、製油所排水の水銀レベルを世界で最も厳しい Hg 排出基準に低減させるため、精密ろ過 (MF)、限外ろ過 (UF)、ナノろ過 (NF) および逆浸透 (RO) の4つのろ過プロセスについて水銀の除去能力を調査した ($<1.3\text{ng/L}$)。精錬排水中の水銀は微粒子であるため、MF および UF 膜技術は特に有利であるが、NF および RO も低い操作圧力 (20.7 bar) で目標とする水銀濃度を達成した。しかしながら、より高い操作圧力 ($\geq 34.5\text{bar}$) は、NF および RO のフラックスおよび膜の汚損率に負の影響を与え、浸透の質を低下させた。これらの負の影響はより高い圧力で有意に増加した。同様の知見が Zhu and Elimelech (1997) によっても報告されている。

正浸透 (FO) は、供給溶液 (FS) と駆動溶液 (DS) との間の浸透圧差によって水を輸送する代替の膜プロセスである。同時に、望ましくない化合物は半透膜によって阻止される。FO は、他の濾過プロセス (すなわち、UF、NF、および RO) よりも廃水処理においてエネルギー効率が非常に高く柔軟性が高いことが分かっている。なぜなら、高い水圧

の導入を必要とせず、環境に無害である塩や糖のような駆動溶液を利用できるためである。FO の他の利点は、膜の汚れの減少および広範囲の汚染物質への適用性である。既往研究は FO による高濃度の重金属汚染廃水の処理に成功しているが、FO による特に微量の水銀の除去についてはほとんど注目されてこなかった。現在までのところ、FO を 1 mg/L 未満の水銀濃度に適用した研究はない。さらに、膜への水銀の吸着および共存イオン間のマトリックス効果のような濾過プロセスにおける特別な現象については、さらなる調査が必要である。私たちの知る限りでは、私たちは FO による水銀除去について初めて詳細な調査結果を提示する。

本論文において、実験は 3 つの段階に分かれる。第 1 段階では、FO 処理を行うための効率的な運転条件を決定するために、溶液濃度、pH および温度を変えて運転性能を実験的に調査した。温度や流入濃度などの実験条件は、内部濃度分極 (ICP) と浸透圧を変化させることによって水フラックスに大きく影響した。ICP に対する温度の影響は、溶質の拡散によって間接的に生じた。実験の結果、NaCl (98.2%) および MgCl₂ (99.9%) の 1M の駆動溶液によって高い水銀阻止率が達成された。さらに、供給側の溶液の回収率が 50%に達したとき、98%以上の水銀阻止率を保持した。残りの問題は、膜表面における水銀の吸着と過剰の水銀量が駆動溶液に輸送されることであった。

第 2 段階では、より効果的な水処理プロセスを確立するために、Hg、Cd、Pb の阻止率と、共存する金属が Hg 除去に及ぼす影響を FO および膜蒸留 (MD) を用いて調べた。我々の実験室実験の結果は、各金属に対して 97%以上の阻止率が FO システムによって達成されたことを示し、この阻止率は膜濾過を用いた既往研究において最も高かった。次に、我々は FO システムにおける Hg の阻止に対する共存する Cd、Pb のマトリックス効果を調べた。Hg²⁺の阻止率は共存する金属の濃度が増加するにつれて増加した。しかし、約 1~10ppb の Hg が浸透によって供給溶液から駆動溶液中に移行した。そのため、FO-MD ハイブリッドシステムを使用した。その結果、約 100%の Hg²⁺阻止および安定した水フラックスが得られた。このように、FO-MD ハイブリッドシステムは、重金属除去のために膜ろ過を用いた既往研究に対する重要な代替手法であると考えられている。

第 3 段階では、FO のバッチプロセスにおける水銀と共存イオンとの相互作用についてさらなる調査を行った。供給溶液において、1 mg/L の Hg および 4 mg/L のハロゲンイオン、硫黄化合物およびシステイン、フミン酸のような高分子化合物を含む共存イオンの仮想溶液を準備した。駆動溶液には 1M MgCl₂ 溶液を用いた。結果は共存イオンの物理化学的性質により、Hg 除去に利用される FO プロセスは、3 つの主要な分離メカニズム、すなわちサイズ排除、ドナン効果及び電荷スクリーン及び除外に寄与し得ることを示した。L-システインが共存している供給溶液中では、99.9 ± 0.1%の Hg の阻止率が観察された。

この研究の観点から、FO-MD ハイブリッドシステムを使用することは、水銀除去の重要な代替手法と考えられ、廃水を持続的に処理し、高品質の水を製造する大きな可能性を持っている。FO は、水銀および他の汚染物質に対して高い阻止率、低い膜の汚損および潜在的により少ない作動エネルギーを含む利点を提供する。それゆえ、FO 処理は、従来の圧力を必要とする膜プロセスに取って代わる大きな可能性を秘めている。操作条件の影響に関する調査において、我々は実験を通して最適な操作条件を決定し、次の 2 つの実験を行った。マトリックス効果に関して、実験結果はすべての共存イオンの条件において良好な水銀の阻止率を示した。供給溶液に L-システインを共存させた場合には、約

99.9%の水銀の阻止率を観察した。また、イオン強度の増加は FO プロセスにおいて水銀の質量の減少を阻害する可能性がある。さらに、FO-MD ハイブリッドシステムを使用することによって、約 100%の水銀阻止率と安定した水フラックスを得ることが出来た。この結果は、FO-MD システムは大きな可能性も持っており、水の再生や汚染地域からの水銀処理に対する重要な代替手法として考えることが出来る。